

# 0.5 Mo 鋼機器の水素侵食実体調査と 金属組織要因の抽出

木村 公俊\*・石黒 徹\*・茅野 林造\*<sup>2</sup>・服部 恭司\*<sup>3</sup>  
川野 浩二\*<sup>4</sup>・山本 寛\*<sup>5</sup>

Field Surveys of Hydrogen Attack in 0.5Mo Steel Equipment  
and Subsequently Observed Metallurgical Effect

Kimitoshi KIMURA, Tohru ISHIGURO, Rinzo KAYANO, Kyoji HATTORI,  
Kouji KAWANO and Hiroshi YAMAMOTO

**Synopsis :** Most equipment made of 0.5 Mo steel has been operating successfully for a long term in the petroleum and petrochemical industries. However, unusual incidents of hydrogen attack below the Nelson chart imply that metallurgical variations such as microstructure and concentration of impurity elements have an important role in hydrogen attack resistance. The deletion of the Nelson curve is a major concern to the oil refining industry, which now has to assess the integrity of aged, existing equipment made of 0.5 Mo steel.

The sample of 156 heat was investigated by ultrasonic inspection and metallurgical examination. All damaged samples taken from retired vessels and piping after long term service possessed an unusual microstructure of pro-eutectoid ferrite and pearlite with massive  $M_{23}C_6$  carbides. On the other hand, all components with standard pro-eutectoid ferrite and acicular bainitic microstructures with  $Fe_3C$  were not damaged below the critical curve of Nelson chart 3rd edition.

Based on these surveys of the hydrogen attack incidents, a critical operating limit of temperature and hydrogen partial pressure was determined which accounts for variations in microstructure and the type of precipitated carbide.

**Key words :** C-0.5Mo steel; hydrogen attack; Nelson chart; pearlite;  $M_{23}C_6$ ; replica method; nondestructive evaluation.

## 1. 緒言

水素侵食は鋼中炭素と環境側から侵入した水素との反応によって生じたメタンが結晶粒界、炭化物、あるいは非金属介在物界面などに生成し、その内圧でメタンバブル、ミクロフィッシャー、プリスター等の非可逆的な内部欠陥を生じる材料損傷である。高温・高圧水素環境下で操業される石油精製用圧力容器用の材料の選定は、米国石油学会(API)が炭素鋼、および低合金鋼を対象に水素侵食損傷の起こる限界温度・水素分圧を実プラントの損傷経験をもとに定めた通称 Nelson 線図<sup>1)</sup>によって行われる。Nelson 線図の安全域で使用することによって、多くの機器は現在も長期間稼動を継続中である。

1990年刊行の Nelson 線図第4版での 0.5%Mo 鋼 (以降 0.5 Mo 鋼と記す) の許容限界条件の全面削除を契機に、非破壊検査法<sup>2,3)</sup>、限界条件削除をもたらした原因の解明<sup>4-7)</sup>、および適正限界条件を定める<sup>6)</sup>努力が進められている。

筆者らは、これまでに超音波探傷法による検出精度の検

証を進め、後方散乱波法により水素侵食損傷の初期段階を検出できることを確認するとともに<sup>2,3)</sup>、0.5 Mo 鋼の熱処理工程においてオーステナイト( $\gamma$ )化温度からの冷却速度の遅い焼鈍熱処理が施された鋼材では塊状  $M_{23}C_6$  炭化物を有するパーライト組織が生成し、水素侵食抵抗性を大きく損なうことを実験室的規模のオートクレーブを用いた曝露試験から定性的に把握した<sup>4)</sup>。その原因は非整合な塊状  $M_{23}C_6$  炭化物/フェライトマトリクス界面に潜在する欠陥に高圧水素ガス雰囲気形成され、鋼材内部でメタン生成反応が容易に進むためであると基礎実験により推定した<sup>7)</sup>。

本論文では、これらの基礎的知見をもとに実プラントで長期運転された 0.5 Mo 鋼母材の損傷状況を非破壊検査、および金属組織調査により評価を行い、過去の許容限界温度、水素分圧条件の信頼性、限界線削除の金属組織的原因を検討するとともに、材料間の金属組織のばらつきを考慮した適正な許容限界条件に関して考察した。

平成 11 年 4 月 23 日受付 平成 11 年 7 月 9 日受理 (Received on Apr. 23, 1999; Accepted on July 9, 1999)

\* (株) 日本製鋼所室蘭製作所 (Muroran Plant, The Japan Steel Works, Ltd., 4 Chatsumachi Muroran 051-8505)

\* 2 (株) 日本製鋼所室蘭研究所 (Muroran Research Laboratory, The Japan Steel Works, Ltd.)

\* 3 富士石油 (株) 工務部 (Construction & Maintenance Department, Fuji Oil Co., Ltd.)

\* 4 出光エンジニアリング (株) エンジニアリング室 (Engineering Design & Technical Service Center, Idemitsu Engineering Co., Ltd.)

\* 5 千代田化工建設 (株) 品質管理部 (Materials Engineering and Quality Control Department, Chiyoda Corp.)

## 2. 収集サンプルと調査、解析方法

### 2.1 収集サンプル

水素侵食抵抗性の実験室的評価は、実機器の操作条件と比較して温度、水素分圧を上げ曝露時間を短くしたいわゆる加速曝露試験の結果によらざるを得ない。そのため、短時間曝露材のデータのみで長時間運転後に生じる損傷の許容限界条件を精度良く予測することは困難である。材料間の金属組織のばらつきを考慮した精度の高い許容限界条件を定めるには、多くの長時間運転後の水素侵食の実体を把握することが重要である。そこで、内外の石油精製会社の協力を得て、長期運転を継続した実サンプルの収集とその調査・解析を行い、損傷の実体を調べることにした。

実体調査の対象は、廃棄・更新された0.5Mo鋼製機器と現在も長期稼働中の機器の両者であり、最長運転時間 $3.2 \times 10^5$  hに達する機器の経時水素侵食損傷の実体が調査された。Table 1には調査サンプルの詳細と非破壊検査および破壊調査による評価した水素侵食損傷の発生状況を示す。Table 1に示すヒート数は、溶接構造機器全体を構成する鋼板、ノズル、配管などの各部材を1ヒートとして表示したものであり、更新材で57ヒート、稼働中の機器で99ヒート、計156ヒートの部材が調査材の対象となった。Table 2には収集サンプルを素材の製造方法別および機器別に分類して示した。収集したサンプルには、鋼板、鍛鋼、配管などの石油精製プラントにおける高圧機器を構成する部材が含まれている。

総計156ヒートの調査対象サンプルにおける水素侵食損傷の有無は、超音波探傷検査を用い、判定した。その結果、鋼材内部のメタンバブルの生成に対応した水素侵食損傷は、すでに、更新された機器においてのみ、0.5Mo鋼母材に12例、溶接熱影響部(HAZ)に3例が確認され、溶接金属における損傷事例は1例も認められていない。溶接継手の水素侵食損傷に関しては、過去に多くの研究<sup>8)</sup>がなされてきており、溶接後熱処理(PWHT)の重要性がすでに認識されている。HAZの水素侵食損傷事例が予測より少なかった理由は、製作段階で適切な溶接後熱処理が実施されているためであろう。

### 2.2 超音波探傷法

水素侵食損傷の実体調査では、鋼材内部に生成する水素侵食損傷の有無を非破壊検査により検出することが重要となった。このため、筆者らは、超音波探傷試験(UT)における後方散乱波法、音速測定法、および減衰測定法によるメタンバブル検出精度の評価を進めた。探傷条件および結果の詳細は別報において報告済み<sup>3)</sup>である。母材におけるメタンバブル生成の初期段階は、後方散乱波法により精度よく検出できることが確認されており、また、板厚方向に進展することが予測される溶接継手に関しては、クリーピングウェーブ法による探傷が有効であるため、これらのUT

Table 1. The classification of the collected sample. (H.A. damaged sample)

		Base metal	HAZ
In service	99	(0)	(0)
Replaced	57	(12)	(3)
Total	n=156	(12)	(3)

note) The case of HAZ is not included for the sum of total number.

Table 2. Summary of collected sample subjected to evaluation.

A) No. of collected heats

		(H.A. damaged sample)	
		Base metal	HAZ
Forging	31	(3)	(1)
Plate	92	(3)	(0)
Pipe	17	(4)	(1)
Other*	16	(2)	(1)
Total	n=156	(12)	(3)

B) Classification of equipment

		(H.A. damaged sample)	
		Base metal	HAZ
Reactor	18	(2)	(0)
Heat Exchanger	30	(5)	(0)
Pipe	10	(3)	(3)
	n=58	(10)	(3)

note) tube sheet, elbow, reducer, tee  
The case of HAZ is not included for the sum of total number.

手法を併用し、損傷の有無を判定した。また、すでに更新済みの57ヒートについては、サンプルを切断後、金属組織観察を行い、超音波探傷で確認された部位のみに、メタンバブルの生成が認められることを確認した。

### 2.3 金属組織学的調査

筆者らは、0.5Mo鋼の水素侵食抵抗性が製造段階の熱処理条件の相違に起因した変態組織の差および析出炭化物の形態に強く影響されることを指摘した<sup>4-6)</sup>。実体調査では、損傷の有無と不純物元素濃度も含めた金属組織との関連性に注目した解析を行うこととした。

0.5Mo鋼母材における水素侵食損傷は、鋼中炭素と高圧水素部へ侵した水素とのメタン反応により、炭化物/フェライトマトリクスの界面にメタンバブルを発生させる現象である。したがって、損傷の進行にともない鋼材内部に生成するメタンガス量は増加するため、メタンガス濃度に相当する水素の分析を行うことにより、損傷の進行度合を把握することができる。このため、機器の更新により切断調査が可能な57ヒートについて、その内表面側からサンプルを採取し、250°Cで2h保持により拡散性水素を放出後、メタンに相当する水素濃度を加熱抽出熱伝導法で分析し、水素侵食損傷度の定量的な把握を行った。

また、切断調査が可能な57ヒートでは、メタンバブル生成の有無と変態組織のばらつきを評価するため、板厚の各位置からサンプルを採取し、5%硝酸+1%ピクリン酸アルコールで腐食後、光学顕微鏡によるミクロ組織観察と走査型電子顕微鏡(SEM)によって水素侵食損傷の調査を行っ

た。一方、稼働中の機器については、製造時の金属組織を維持していると考えられる外表面側からレプリカフィルムを採取し、光学顕微鏡および金蒸着したフィルムのSEMによるマイクロ組織観察を行った。観察の結果、収集サンプルは熱処理条件の相違に起因した変態組織のばらつきが認められ、初析フェライト/ベイナイト、初析フェライト/パーライトおよび初析フェライト/ベイナイト/パーライト混合組織に分類することができる。初析フェライト、ベイナイトおよびパーライト組織の面積率の測定方法はASTM E-112準拠した線分法で定量化した。

次に、各調査サンプルにおける析出炭化物の種類を評価するため、X線回折による同定を行った。切断サンプリングの可能な57ヒートについては、電解抽出法により炭化物を採取し、CuをターゲットにしてX線回折により同定した。この場合、内表面側は表面脱炭にともなう炭化物の形態・種類の変化が予想されるので、炭化物は製造時の形態・種類を維持していると考えられる外表面側から採取した。稼働中の機器については、マイクロ組織観察用のレプリカフィルム採取後、再度表面に対して鏡面研磨を行い、マイクロ組織観察用より濃い腐食液でエッチング後、Fig. 1に模式的に示す方法<sup>9)</sup>で炭化物を採取した。現場サイトで採取した数枚のレプリカフィルムは、メチルアセテート中で超音波によってフィルムから炭化物を分離・抽出した。その後、X線回折により炭化物を同定した。レプリカ法によって採取した炭化物は、通常の電解抽出残渣と同じ炭化物が得られることをX線回折によって確認している<sup>10)</sup>。X線回折により収集サンプルは $Fe_3C$ 炭化物と $M_{23}C_6$ 炭化物の単独あるいは混合した回折線ピークが同定された。両者の回折線パターンには有意な差が認められるので、混合している場合は回折線高さを相互に比較することにより、マイクロ組織と同様に $Fe_3C$ 炭化物と $M_{23}C_6$ 炭化物を定量化した。

### 3. 調査結果と解析

#### 3.1 温度、水素分圧条件の影響

Fig. 2には、156ヒートの0.5 Mo鋼母材の実体調査サンプルの運転温度、水素分圧条件と非破壊検査および金属組織調査により確認した水素侵食損傷の有無との関係を取りまとめて示す。図には、第3版Nelson線図における0.5 Mo鋼の使用限界温度、水素分圧条件も併記して示してあるが、3ヒートを除いて調査対象機器は第3版Nelson線図の安全域で使用していた。156ヒートにおよぶ母材調査対象ヒートのうち、損傷の確認されたヒートは12ヒートに過ぎず、Nelson線図の安全域で0.5 Mo鋼が使用される場合に限れば、6%に満たない損傷発生比率である。第4版Nelson線図への改訂時には、損傷比率の検討はなされていない。この低い発生比率がNelson線図削除の背景であろうと考えられる。Nelson線図の材料選定指針には稼働時間を示す座

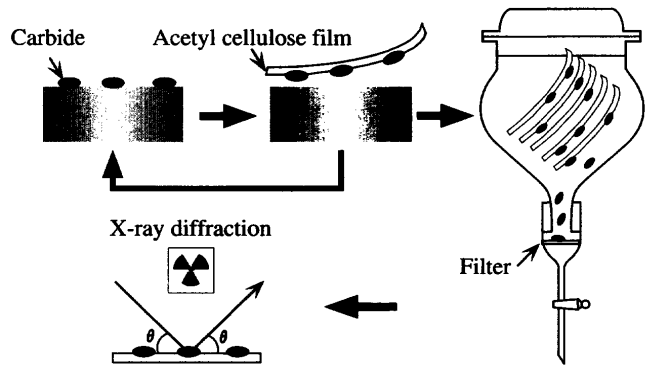


Fig. 1. Schematic illustration of nondestructive extracting method of the carbide.

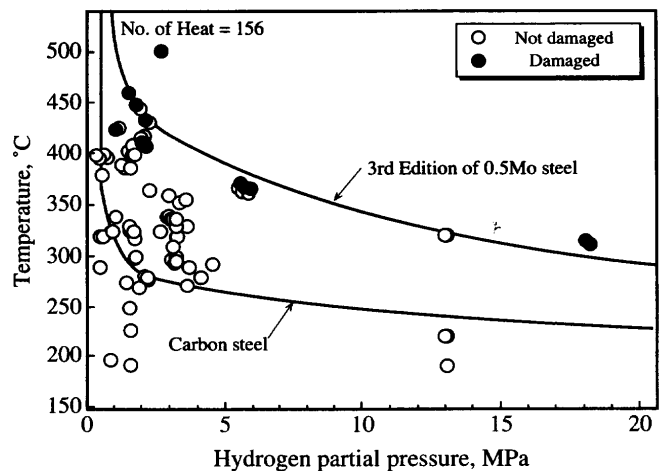


Fig. 2. Operating condition of the collected sample.

標軸を持たないため、Fig. 2には損傷に影響する時間因子の影響が取り込まれておらず、4項で検討することにするが、確認された12例のサンプルの運転温度、水素分圧条件は、3例を除いて第3版Nelson線図の限界線直上およびその直下に分布しており、予測されるように、水素侵食損傷の発生には、運転温度と水素分圧が強く関与していることを示していると考えられる。

#### 3.2 不純物元素の影響

0.5 Mo鋼およびCr-Mo鋼の水素侵食抵抗性に及ぼす不純物元素の影響についてこれまでにいくつかの研究がなされてきた。野村ら<sup>11)</sup>はSおよびX-barの影響について、水素侵食感受性を高めると指摘している。また、酒井<sup>12)</sup>は2.25Cr-1Mo鋼および3Cr-1Mo鋼における不純物元素の影響を実験室オートクレーブテストにより調査し、ボイド発生数に及ぼす強い影響を両鋼種について確認している。これらの報告によれば、一般には、不純物元素は水素侵食抵抗性に影響する材料側要因と考えられる。このため、実サンプルの化学分析が可能な更新後の57ヒートについて、これらの不純物元素濃度と損傷の関連を調査した。

Fig. 3は、化学分析に供した57ヒートのサンプルのS含有量のヒストグラムと水素侵食損傷との関連をみた結果で

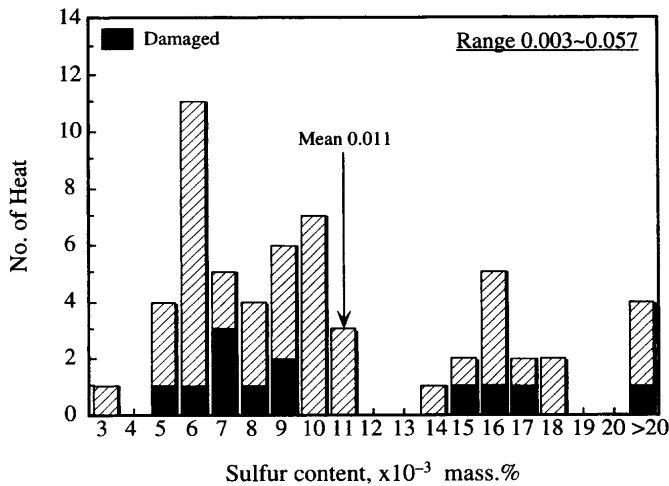


Fig. 3. Histogram of S content in the collected sample.

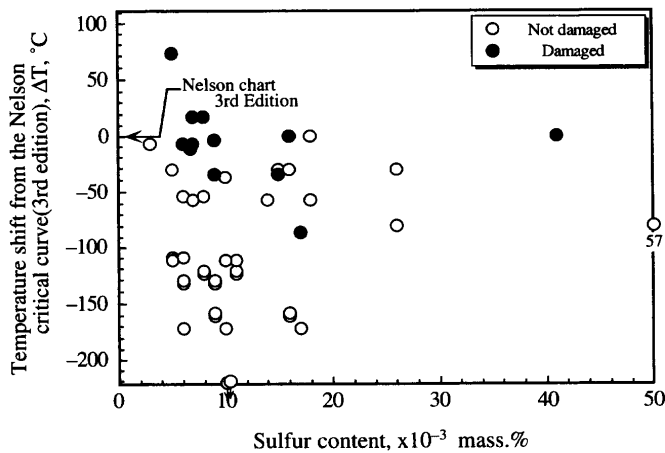


Fig. 4. Correlation between S content and temperature shift from the Nelson critical curve (3rd edition.)

ある。実体調査に供した機器の製造時期は1960年代後半まで遡り、炉外精錬技術などの精錬技術が導入される以前の時期に製造された機器も含むため、S含有量は0.003から0.057mass%まで広範囲に分布している。Fig. 4は57ヒートを第3版Nelson限界条件からの温度差と水素侵食損傷との関連をみた結果である。水素侵食損傷とS含有量との間には有意な相関が認められない。一方、P, Sn, SbおよびAsの4種の不純物元素含有量との関係を、焼戻脆化感受性への影響をあらわすパラメータ  $X\text{-bar}^{13)} = (10P+5Sb+4Sn+As)/10^2$  を用い整理したのが Fig. 5である。57ヒートのX-barは、8.7から38.1まで、S含有量と同様に、広範囲に分布している。Fig. 6には同様に、第3版Nelson限界条件からの温度差と水素侵食との関連をみた結果である。S含有量と同じく、水素侵食損傷を検出した12ヒートには、X-barが高いことによる損傷抵抗性の劣化傾向は見出せない。これらの評価結果は、第4版Nelson線図における0.5Mo鋼の限界線図の削除が、不純物元素濃度の高い時期に製造された機器での損傷抵抗性の劣化に起因したのではないことを示唆している。

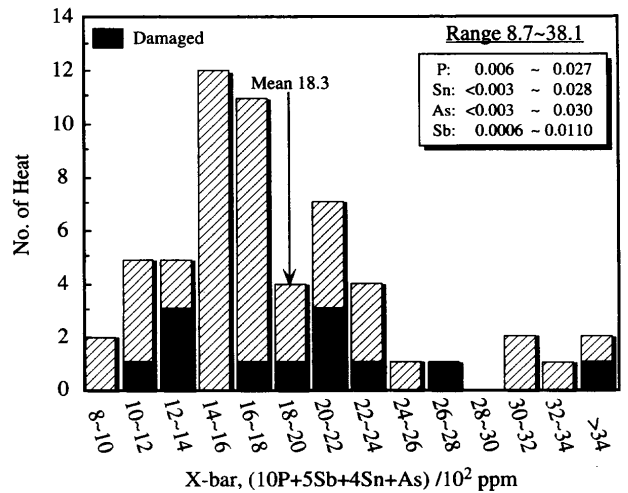


Fig. 5. Histogram of X-bar in the collected sample.

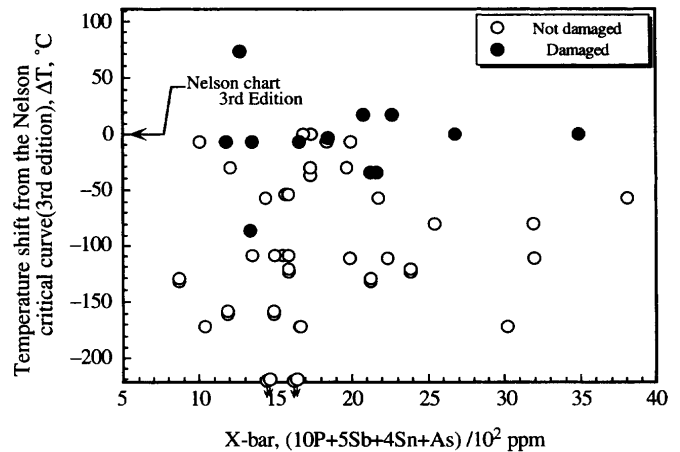


Fig. 6. Correlation between X-bar and temperature shift from the Nelson critical curve (3rd edition.)

### 3・3 変態組織、析出炭化物の影響

すでに、前報で述べたとおり、筆者らは、0.5Mo鋼母材の水素侵食抵抗性は、熱処理工程での $\gamma$ 化温度からの冷却速度の差に起因した変態組織とその析出炭化物形態に強く影響される<sup>4-6)</sup>こと、および、パーライト組織における塊状 $M_{23}C_6$ 炭化物の界面がメタンバブル生成の優先サイトとなること<sup>7)</sup>を指摘した。これらの機器製作時の使用鋼材の金属組織のばらつきが、156ヒートの実体調査サンプルの損傷の有無とどのように関連するのか調査した。Fig. 7は、実サンプルおよびレプリカフィルムの採取により確認したこれらの変態組織のばらつきをパーライト面積率であらわし、156ヒートで認めた変態組織分布をヒストグラムで取りまとめ、損傷の検出された12ヒートの金属組織上の特徴を解析した結果である。0.5Mo鋼の熱処理は、一般には、 $\gamma$ 化後空冷と焼戻処理の、いわゆる、焼準-焼戻処理が行われ、この場合の変態組織は、板厚の薄い鋼材では、初析フェライトと針状ベイナイトの共存組織を呈するが普通であり、調査した156ヒートのうちの約70%がパーライト組織を有しないこの標準組織に相当している。しかしながら、

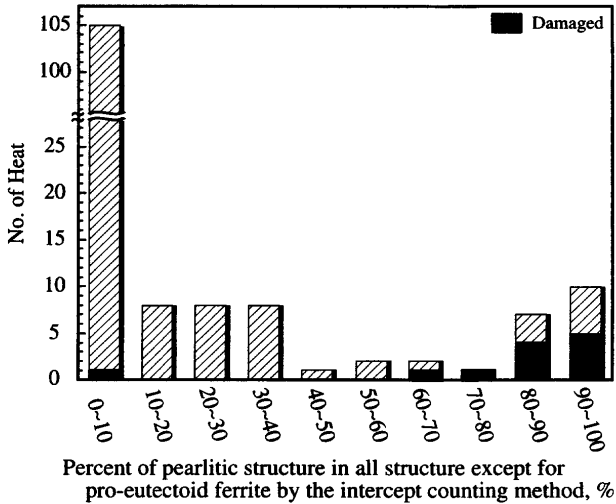


Fig. 7. Histogram of pearlitic structure in all structure except for pro-eutectoid ferrite.

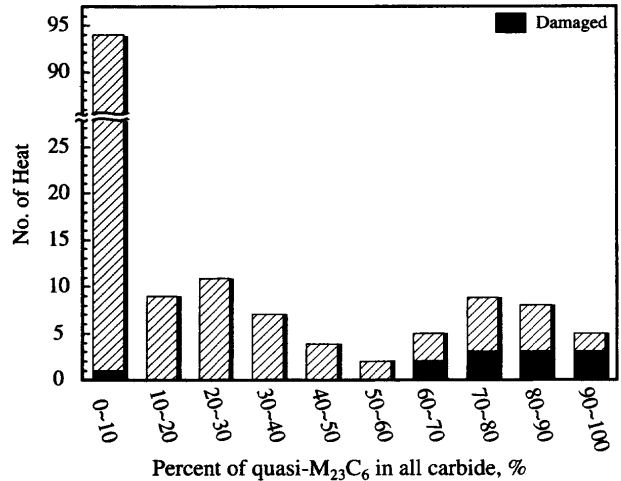


Fig. 9. Histogram of massive M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> in all carbide.

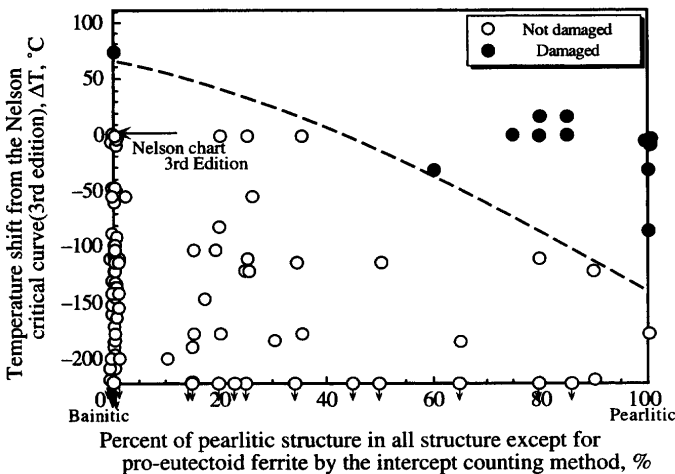


Fig. 8. Correlation between percent of pearlitic structure in all structure except for pro-eutectoid ferrite and temperature shift from the Nelson critical curve (3rd edition.)

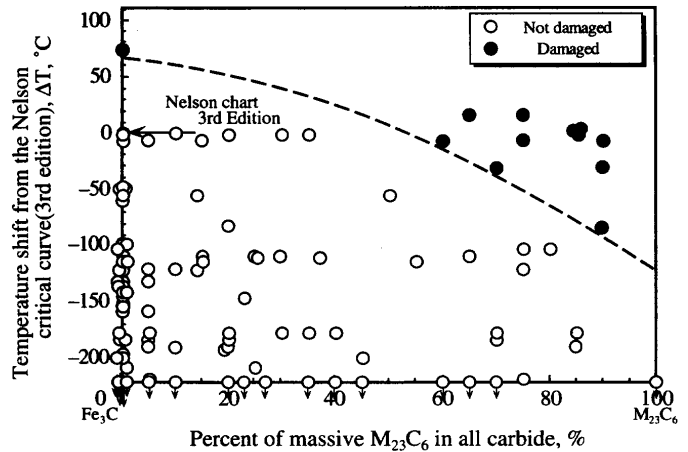


Fig. 10. Correlation between percent of massive M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> in all carbide and temperature shift from the Nelson critical curve (3rd edition.)

残りの30%の鋼材には、前報で述べた塊状炭化物を有するパーライト組織が認められた。これらのパーライト組織は、前報で述べたとおり、 $\gamma$ 化温度からの遅い冷却過程で初析フェライトの生成後に残留 $\gamma$ の恒温変態により形成されたものであり、Moを含む低合金鋼において焼鈍熱処理が行われた場合に現れる特殊な変態組織である。過去に製造された156ヒートの熱処理条件は現時点では不明であるが、 $\gamma$ 化後に緩慢な冷却速度条件で熱処理された鋼材がこれらの156ヒートに含まれていると言える。Fig. 8は、第3版Nelson限界条件からの温度差と水素侵食損傷の関連をパーライト面積率をパラメータとして整理した結果である。Fig. 7, 8に示した変態組織の分布と水素侵食損傷との関連に注目すると、損傷の認められた11ヒートは、いずれも、60%を超えるパーライト面積率を有する焼鈍組織を呈していることが判明した。残り1ヒートは標準組織を呈していたが、このヒートは0.5Mo鋼の限界条件を大きく逸

脱した条件で使用されていたことから、不適切な材料選択が損傷の原因と判断される。また、Fig. 2に示した第3版Nelson線図の安全域で認められた損傷は、1ヒートを除いて全てがパーライト組織を有するヒートにおいて生じていたことが確認できる。前報<sup>4)</sup>の基礎的検証実験により把握したパーライト組織における水素侵食抵抗性の劣化現象が、実損傷材においても同様に生じているものと判断できる。

Fig. 9は、156ヒートのサンプルについて、X線回折により炭化物の種類を同定した結果である。全炭化物中に占めるM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>炭化物の回折線強度の比であらわしたサンプルの炭化物形態の分布は変態組織の相違に対応しており、パーライト組織を有するサンプルはいずれもその比率に比例してM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>炭化物の生成割合が増加している。Fig.10は第3版Nelson限界条件からの温度差と水素侵食損傷の関連をM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>炭化物の比率をパラメータとして整理した結果である。また同様に、1ヒートを除いてM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>炭化物の比率が60%を超えるサンプルにおいてのみ、水素侵食損傷が認められ、大きな金属組織依存性が確認できる。Fig.11には、

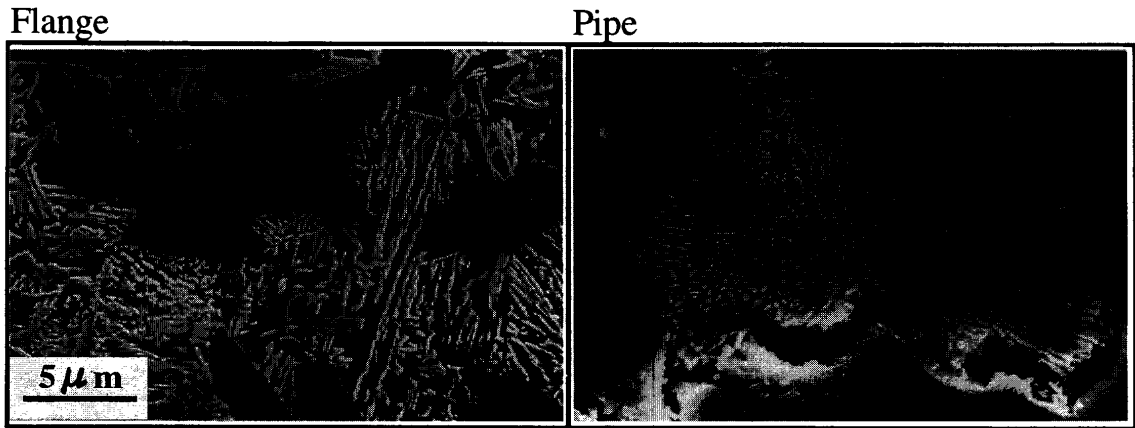


Fig. 11. Typical microstructural dependence of hydrogen attack damage observed in the collected sample. (376°C, partial pressure of hydrogen 5.88MPa for  $1.85 \times 10^5$  h)

実体調査において認められた金属組織のばらつきを典型例を示すが、針状ベイナイト組織を有する焼準熱処理組織には、損傷が全く認められず、塊状 $M_{23}C_6$ 炭化物を有するパーライト組織においてのみ、炭化物/フェライトマトリクスとの界面でのメタンバブルの生成が確認できる。第4版Nelson線図における0.5Mo鋼の水素侵食限界線の削除には、これらの強い金属組織依存性が関与しているものと推測できる。また、パーライト組織を含まない0.5Mo鋼は、第3版Nelson線図に示される使用限界線以下で使用していれば、今後とも高圧水素環境下で使用可能なことを示していると言える。

#### 4. 考察

##### 4.1 時間因子の取り込み

Nelson線図の材料選定指針は、水素侵食損傷の認められた実機器の運転温度と水素分圧条件をプロットし、使用限界条件を定めたものであるが、水素侵食は時間とともに損傷が進展する劣化現象であるため、実際には運転時間因子の影響もこの線図には含まれているものと考えられる。時間因子の適格な判定は機器の寿命評価を行う上で重要な課題と認識されている。酒井は、Shewmonら<sup>14,15)</sup>が炭素鋼の水素侵食過程の試験片の伸び測定によって求めた見かけの活性化エネルギーや水素圧力依存性と、Chuangら<sup>16)</sup>によって導かれたボイド成長速度式、およびメタンガスの状態方程式を用いて2.25Cr-1Mo鋼、3Cr-1Mo鋼の水素侵食限界条件を提案している<sup>12)</sup>。また、日本材料学会は温度・水素分圧および時間を考慮した水素侵食パラメータ $P_v$ を(1)式に示すように提案している<sup>17)</sup>。運転条件側影響因子をあらわす $P_v$ は第2版Nelson線図中の0.5Mo鋼の時間依存をあらわした別図をLarson-Miller型で近似したパラメータである。(1)式は、水素侵食損傷の機構と関連付け導かれた時間依存パラメータではないが、156ヒートの実体調査データを時間因子も考慮して工業的見地から解析するた

めには、便利である。(1)式中の運転時間を $2 \times 10^5$  hとした時の0.5Mo鋼の第3版Nelson線図の使用限界線図に相当する $P_v$ 値を求めると、5.68であり、この $P_v$ 値は水素侵食寿命をあらわす材料定数として取り扱うことができる。したがって、3項に取り纏めた実体調査結果を $P_v$ パラメータで整理すれば、材料定数C値を逆算することも可能であろう。以降には、(1)式の $P_v$ パラメータを用い、実体調査結果を再整理することとした。

$$P_v = \log(10.20P_{H_2}) + 3.09 \times 10^{-4} T(14 + \log t) \dots \dots \dots (1)$$

ここで

- $P_{H_2}$  : 水素分圧, MPa
- $T$  : 運転温度, K
- $t$  : 運転時間, h

##### 4.2 メタンバブル生成開始条件

3項で述べた156ヒートの実体調査結果において、損傷が認められるまでの運転時間は、損傷の進行度合が異なるため、メタンバブルの発生時間には相当していない。しかしながら、機器の更新により、切断調査がなされた57ヒートのサンプルでは、高温・高圧水素と接する内表面側でのメタンガス生成量に対応する水素濃度の分析が実施できた。このメタンガス生成量に対応する水素分析値は、損傷の進行度をあらわす尺度として用いることができる<sup>3)</sup>。

Fig.12は、57ヒートのサンプルの運転温度、水素分圧および時間条件を(1)式に代入し求めた $P_v$ 値とメタンガス生成量に対応する水素濃度の分析結果との関連を図示した。また、同図では、サンプルの変態組織の観察結果および損傷の有無も区分した。57ヒートを対象に求めた $P_v$ 値は、運転履歴がそれぞれ異なるため、4.6から6.0の範囲にあるが、 $P_v$ 値の増加に伴いあるしきい値を超えると損傷材の水素濃度は明らかに急激に増加していることが読み取れる。また、焼準熱処理を受けた0.5Mo鋼の標準組織である $Fe_3C$ 炭化物を有するフェライト/ベイナイト組織の場合、 $P_v$ 値で5.7をメタンバブル生成の限界値とみることができ

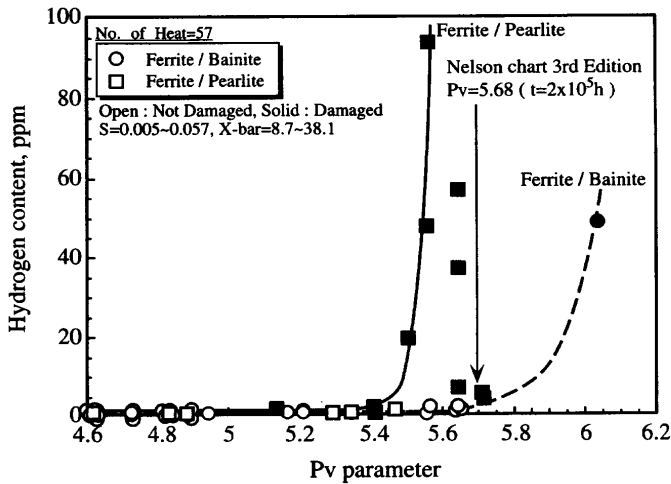


Fig. 12. Correlation between hydrogen content and  $P_v$  parameter in the collected sample.

る。Fig.12より求めたこの $P_v$ 値(=5.7)は、第3版Nelson線図の限界条件で $2 \times 10^5$  h経過時における5.68とほぼ正確に合致している。また、JPVRC(日本圧力容器研究会)でもSB480Mを用いて100, 1000hの短時間曝露試験を行い、機械試験および組織観察から導き出した焼準-焼戻後の母材に対する限界 $P_v$ 値を5.8と報告しており<sup>18)</sup>、ほぼ一致した値である。しかしながら、特異な塊状 $M_{23}C_6$ 炭化物を含むフェライト/パーライト組織を有するサンプルにおいて、水素濃度の急激な立上がりはより小さい $P_v$ 値において生じており、水素侵食抵抗性が有意に低いことを示している。

これらの運転時間因子を取り込んだ収集サンプルの解析結果は、第3版Nelson線図に示される使用限界線図がフェライト/ベイナイトの共存組織を有する0.5Mo鋼において依然として有効であることを裏づけている。しかし、塊状 $M_{23}C_6$ 炭化物を含むフェライト/パーライトの共存組織を有する0.5Mo鋼に対しては、過去のNelson線図が成立しない。新たな使用限界条件の設定が必要となろう。

#### 4.3 金属組織との相関

損傷までの時間を考慮した水素侵食抵抗性にかかわる金属組織要因の抽出に向けて、156例の実体調査結果を $P_v$ を用いて、再度、解析を行った。Fig.13, 14は、水素侵食抵抗性に及ぼす変態組織の影響度について取りまとめた結果である。これらの図では、炭化物生成領域におけるパーライト面積率、およびX線回折における全炭化物中に占める $M_{23}C_6$ 炭化物の回折線強度でそれぞれ整理している。

収集したサンプルのうち0.5Mo鋼の焼準熱処理組織である $Fe_3C$ 炭化物を有するフェライト/ベイナイト組織であれば、第3版Nelson線図の限界条件で $2 \times 10^5$  h経過時の $P_v=5.68$ 以下では、いかなる水素侵食損傷も発生していない。しかし、パーライト面積率および $M_{23}C_6$ 炭化物の回折線強度率が増加すると、水素侵食抵抗性が低下する明瞭な傾向が認められる。変態組織あるいは析出炭化物の比率に

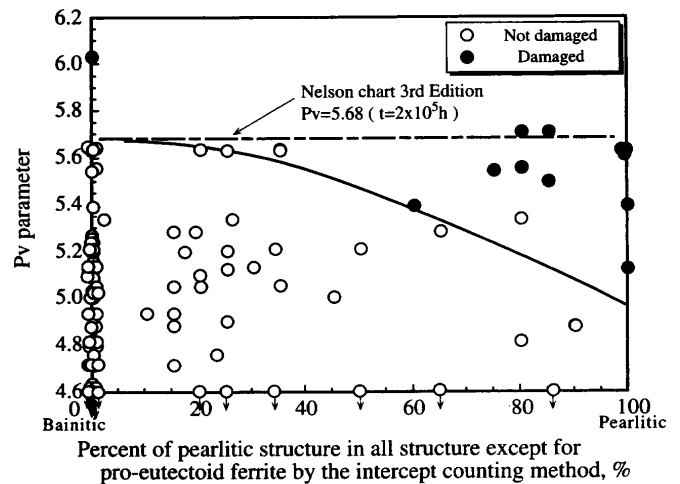


Fig. 13. Correlation between percent of pearlitic structure except for pro-eutectoid ferrite and  $P_v$  parameter in the collected sample.

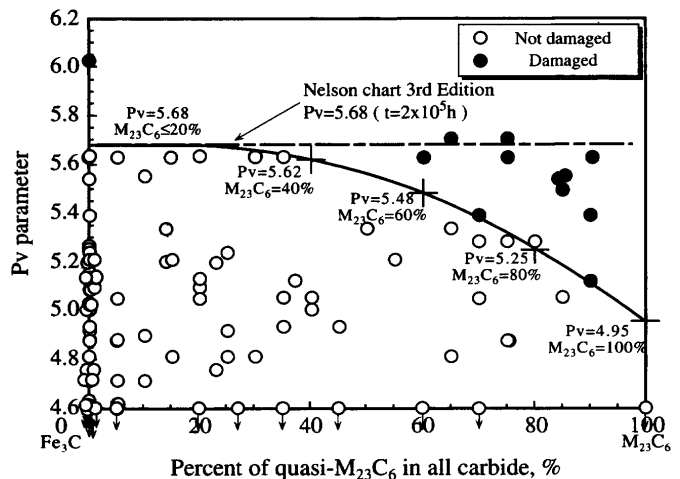


Fig. 14. Correlation between percent of massive  $M_{23}C_6$  in all carbide and  $P_v$  parameter in the collected sample.

応じ、水素侵食限界 $P_v$ 値は変化していると判断できる。

$M_{23}C_6$ 炭化物の回折線強度比に応じた水素侵食損傷発生のしきい値をFig.14から読み取り、稼働時間を $2 \times 10^5$  hと仮定して金属組織因子を考慮した使用限界温度-水素分圧条件をNelson線図のフォーマットに従い作図し、Fig.15を得た。第3版Nelson線図は $Fe_3C$ 炭化物を有する0.5Mo鋼の標準組織に対して依然として有効であること、特異な塊状 $M_{23}C_6$ 炭化物を有する0.5Mo鋼機器に対しては金属組織のばらつきに応じて限界条件は低下することが読み取れる。(1)式の $P_v$ 値と156ヒートの実体調査結果とを結びつけ類推した金属組織のばらつきを考慮した損傷発生限界線図は、水素侵食損傷の機構を反映したものではないが、長期運転を継続中の機器においてレプリカフィルムを用いた非破壊的金属組織調査で評価が可能であり、機器の安全性評価の一つの目安を与えることが期待できる。

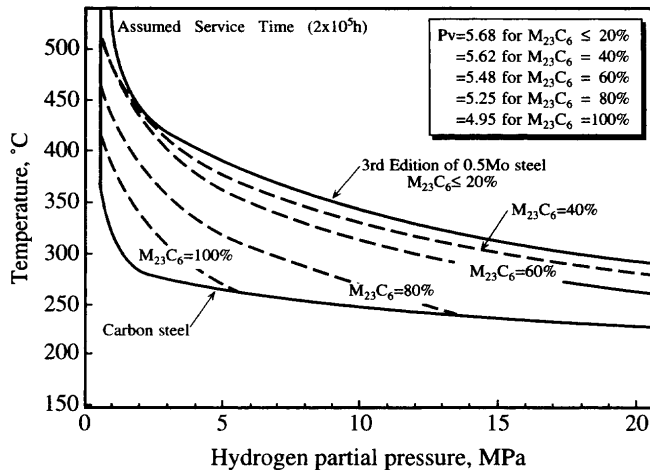


Fig. 15. The Nelson chart considering microstructural dependence of the hydrogen attack resistance of 0.5 Mo steel.

## 5. 結言

実プラントで長期運転された0.5 Mo鋼母材の損傷状況を非破壊検査、および金属組織調査により評価を行い、過去の許容限界温度、水素分圧条件の信頼性、限界線削除の金属組織的原因を検討するとともに、材料間の金属組織のばらつきを考慮した適正な許容限界条件に関して考察した。収集データの解析により得られた知見を総括すると、以下のとおりとなる。

(1) 収集サンプルは3ヒートを除いて第3版Nelson線図限界条件以下で長時間稼働を継続してきたことが分かった。しかし、0.5 Mo鋼の安全域でも非常に低い確率ながら水素侵食損傷事例が発生していることが分かり、APIの収集事例と一致した傾向が認められた。

(2) 収集サンプルについて、不純物元素の水素侵食抵抗性に及ぼす影響を調査したが、相関関係は認められなかった。

(3) 実験室における基礎的検証実験により把握したパーライト組織における水素侵食抵抗性の劣化現象が、実損傷材においても同様に生じていることを確認した。

(4) 0.5 Mo鋼母材における水素侵食抵抗性の金属組織依存を考慮した、水素侵食限界条件を提案した。標準組織に対して第3版Nelson線図は依然として有効である。レプリカ法による金属組織の判定が、現在も稼働を継続中の機器の水素侵食損傷抵抗性に対する非破壊評価法として有効である。

## 文 献

- 1) API Recommended Practice 941, 5th ed., American Petroleum Institute, Washington, D.C., (1997).
- 2) K.Kawano, F.Sakota, K.Hattori, H.Okada, H.Yamamoto, T.Tahara, H.Tanaka and T.Ishiguro: ASME PVP, vol. 239, ASME PVP, New York, (1992), 129.
- 3) K.Hattori, K.Kimura and H.Tanaka: *J. JSNDI*, **48** (1999), 352.
- 4) K.Kimura, T.Ishiguro, T.Tahara and K.Kawano: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 926.
- 5) T.Ishiguro, K.Kimura, T.Hatakeyama, T.Tahara and K.Kawano: Proc. 2nd Int. Conf. on Interaction of Steels with Hydrogen in Petroleum Industry Pressure Vessel and Pipeline Service, The Materials Properties Council Inc., New York, (1994), 366.
- 6) K.Kimura, T.Ishiguro, K.Hattori, H.Yamamoto, H.Okada and K.Sakamoto: ASME PVP, vol. 336, ASME PVP, New York, (1996), 213.
- 7) K.Kimura, Y.Wada, R.Kayano, T.Ishiguro, K.Hattori and K.Kawano: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 332.
- 8) R.Chiba, K.Ohnishi, K.Ishii and K.Maeda: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 175.
- 9) 木村公俊, 石垣良次, 渋谷輝雄, 鹿野好則: 出願公開番号 特開平08-271502.
- 10) Y.Wada, K.Kimura, Y.Tanaka, T.Ishiguro, Y.Takagi and T.Sakurai: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 558.
- 11) T.Nomura, K.Maruyama and T.Imanaka: Proc. 2nd Int. Conf. on Interaction of Steels with Hydrogen in Petroleum Industry Pressure Vessel and Pipeline Service, The Materials Properties Council Inc., New York, (1994), 395.
- 12) T.Sakai: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), 1017.
- 13) R.Bruscato: *Weld. J.*, **49** (1970), 148-s.
- 14) G.Sundararajan and P.G.Shewmon: *Metall. Trans. A*, **11A** (1980), 509.
- 15) G.Sundararajan and P.G.Shewmon: *Metall. Trans. A*, **12A** (1981), 1761.
- 16) T.J.Chuang, K.I.Kagawa, J.R.Rice and L.B.Sills: *Acta Metall.*, **27** (1979), 265.
- 17) Collection and Arrangement of High Temperature and Pressure Hydrogen Damage Data, ed. by Subcommittee on Corrosion and Corrosion-Resistance, Jpn. Soc. Mater. Sci., Kyoto, (1980).
- 18) Hydrogen Attack Limit of C-1/2Mo Steel, ed. by Subcommittee of Hydrogen Embrittlement, Materials Division, The Japan Pressure Vessel Council, ISIJ, Tokyo, (1987).